

VITRAGE MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES MINCES AGISSANT SUR LE RAYONNEMENT SOLAIRE

Publication number: JP2003509327 (T)

Publication date: 2003-03-11

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International: C03C17/34; C03C17/36; (IPC1-7): C03C17/36

- European: C03C17/34D4B; C03C17/36; C03C17/36B316; C03C17/36B320; C03C17/36B332; C03C17/36B344; C03C17/36B356; C03C17/36B352L; C03C17/36B356

Application number: JP20010524924T 20000920

Priority number(s): FR19990011877 19990923; WO2000FR02598 20000920

Also published as:

FR2799005 (A1)

US2002192473 (A1)

PT1218307 (E)

PL193781 (B1)

MXPA02002833 (A)

WO0121540 (A1)

ES2308994 (T3)

EP1218307 (A1)

CZ20021017 (A3)

CA2384970 (A1)

BR0014240 (B1)

AU7528400 (A)

AT399743 (T)

<< less

Abstract not available for JP 2003509327 (T)

Abstract of corresponding document: FR 2799005 (A1)

L'invention a pour objet un substrat transparent muni d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement solaire. L'empilement comprend une couche fonctionnelle en métal (Nb, Ta, Zr) ou en nitride de ce métal, et une surcouche en nitride ou oxynitride d'aluminium et/ou en nitride ou oxynitride de silicium.

Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-509327
(P2003-509327A)

(43)公表日 平成15年3月11日 (2003.3.11)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 3 C 17/36

識別記号

F I
C 0 3 C 17/36テ-マコ-ト⁸ (参考)
4 G 0 5 9

		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)
(21)出願番号	特願2001-524924(P2001-524924)	(71)出願人 サンゴパン グラス フランス フランス国, エフ-92400 クールブボワ, アベニュ ダルザス, 18
(86) (22)出願日	平成12年9月20日 (2000.9.20)	(72)発明者 クステ, パレリー フランス国, エフ-95160 モンモランシ ー, リュ ポルテール, 12
(85)翻訳文提出日	平成14年3月25日 (2002.3.25)	(72)発明者 ジャンティルオム, カロール フランス国, エフ-93600 オルネイ ス ー ボワ, ルート ドゥ ボンディ, 158 ビス
(86)国際出願番号	PCT/F R 0 0 / 0 2 5 9 8	(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名) Fターム(参考) 4G059 AA01 AA18 AC06 AC08 DA06 DA07 DA09 DB02 EA05 EA12 GA01 GA02 GA04 GA14
(87)国際公開番号	WO 0 1 / 0 2 1 5 4 0	
(87)国際公開日	平成13年3月29日 (2001.3.29)	
(31)優先権主張番号	9 9 / 1 1 8 7 7	
(32)優先日	平成11年9月23日 (1999.9.23)	
(33)優先権主張国	フランス (F R)	

(54)【発明の名称】 太陽輻射に作用する薄層の積層を有するガラス

(57)【要約】

本発明は、太陽輻射に作用する薄層の積層を備えた透明基材に関する。積層は、(N_b、T_a、Z_r)または空化金属の機能金属層からなり、表面層はアルミニウムの窒化物またはオキシナイトライド、及び/または珪素の窒化物またはオキシナイトライドから形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 太陽輻射に作用する薄層の積層を備えた透明基材であって、前記積層が、実質的に金属的性質である少なくとも1層の機能層を含み、かつニオブ、タンタル及びジルコニウムからなる群に属する少なくとも1種の金属を主に含み、

前記機能層は、炭化アルミニウム、アルミニウムオキシナイトライド、炭化珪素、またはシリコンオキシナイトライド、或いはこれらの化合物の少なくとも2種の混合物を基にする少なくとも1層の上層で覆われる、ことを特徴とする透明基材。

【請求項2】 太陽輻射に作用する薄層の積層を備えた透明基材であって、前記積層が、部分的にまたは全体的に炭化された金属を基にする少なくとも1層の機能層を含み、

前記金属が、ニオブ、タンタル及びジルコニウムからなる群に属し、前記機能層は、アルミニウムの炭化物またはオキシナイトライド、シリコンの炭化物またはオキシナイトライド、或いはこれらの化合物の少なくとも2種の混合物を基にする少なくとも1層の上層で覆われる、ことを特徴とする透明基材。

【請求項3】 前記積層は、前記基材と前記機能層の間に、窒化珪素及び／または窒化アルミニウム、シリコンオキシナイトライド及び／またはアルミニウムオキシナイトライド及び酸化珪素から選択された透明誘電材で作られた少なくとも1層の下層を含むことを特徴とする請求項1または2記載の基材。

【請求項4】 前記積層は、窒化物またはオキシナイトライドを基にする上層、及び窒化物またはオキシナイトライドを基にする下層を含み、前記上層の幾何学的厚みが前記下層の厚みより大きいことを特徴とする請求項3記載の基材。

【請求項5】 前記上層及び前記下層が窒化珪素を基にすることを特徴とする請求項4記載の基材。

【請求項6】 前記上層は、少なくとも1.2特に1.5～1.8の率で前記下層より厚いことを特徴とする請求項4または5記載の基材。

【請求項7】 前記積層が、前記基材と前記機能層との間に複数の下層、特

に $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ または $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ のような高指數及び低指數の層の變化を備えことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の基材。

【請求項8】 前記積層は、前記機能層と前記上層との間に、及び／または前記機能層と前記基材との間に、ニオブ、チタン及びジルコニウムから選んだ少なくとも1種の金属の窒化物追加層を備えることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の基材。

【請求項9】 前記追加層が、5～50nm、特に8～40nmの間の厚みを備えることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の基材。

【請求項10】 前記上層の厚みが、5～120nm、特に7～90nmの間にあることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の基材。

【請求項11】 前記金属の窒化物追加層が、2～20nm、特に5～10nmの間の厚みを備えることを特徴とする請求項8に記載の基材。

【請求項12】 前記積層は、ニオブまたはタンタルの機能層と、窒化珪素の上層と、窒化珪素の任意下層と、前記機能層の上に直接または下に直接に窒化チタンまたは窒化ニオブの任意層と、を使用することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の基材。

【請求項13】 前記積層は、窒化ニオブの機能層と、窒化珪素の上層と、窒化珪素の任意下層と、を使用することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の基材。

【請求項14】 屈曲可能及び強靭化可能、及び／またはエナメル化可能であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の基材。

【請求項15】 透明または黒色味の硝子、或いは軟性または剛性で透明のポリマー材料で作られることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の基材。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか1項に記載の前記基材と協働する一体化ガラスまたは二重ガラスであって、

取り付けた区画または部屋の外側から内側に向かって基材の面を数えて、好ましくは第2面である多層積層が、前記ガラスに太陽輻射防護効果を与えるガラス

◦ 【請求項17】 5～55%特に8～45%の光透過度TLと、特に前記光透過値に近い50%未満の太陽係数SFと、を有する請求項15に記載のガラス

◦ 【請求項18】 特に陰性のa*値およびb*値を有する基材側での外反射が青または緑である特徴とする請求項16または17に記載のガラス。

【請求項19】 ラッカーやエナメルの形の被膜によって、少なくとも部分的に不透明である請求項1～15のいずれか1項に記載の基材。

【請求項20】 請求項19に記載する不透明の基材と協働するカーテンウォール形式の壁クラッドパネル。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、太陽輻射に作用する薄層の積層を有するガラス(glazing)に関し、具体的には、熱絶縁及び／または太陽防護を意図したガラスに関する。

【0002】

この種の形式のガラスは、建物取り付け用に特に適する。すなわち、薄層によって太陽輻射エネルギー量が変化するので、夏季に過剰に室内が過熱されることを防止可能になり、且つ室内空調に必要なエネルギー消費を節約する助けとなる。

【0003】

さらに、本発明は、簡明には「カーテンウォール」と呼ぶ壁クラッド板の一部を形成するために、いったん不透明にする形式のガラスに関し、且つ窓ガラスと組み合わせて、全体的にガラス張りした外面を備える建物を提供することを可能にする。

【0004】

このような多層ガラス（及びカーテンウォール）は、多くの拘束が課せられる。すなわち、窓ガラスに関しては、これに使用される層は、太陽輻射を十分に透過することが必要である。その上に、光学的且つ審美的なガラス外見を保持する熱的性能を必要とする。すなわち、基材の光透過度のレベルを調整することが可能であること、及び特に外反射においては審美的に魅力ある色彩を残すことが望まれる。反射における外見はカーテンウォールにも当てはまる。これらの層は十分な耐久性も必要であり、ガラスを取り付ける場合、これらの層がガラスの外側面であるときが最も良い（対照的に内面は、例えば、2重ガラスユニットの中間のガスが充満する空間側に向けられる）。

【0005】

その他の拘束は次のことを改良することである。すなわち、ガラスが硝子(glass)基材の一部分を形成する場合、このガラスは1回または複数回の熱処理が施される。例えば、このガラスを成形する必要がある場合（商店用窓）の曲げ加工、または衝撃が加わった場合に危険に対して強くするかまたは弱くする必要がある場合の強靭化作業或いは焼鈍作業である。この熱処理以前にこの層を硝子に滯

積することは、この層を損傷する危険があることを意味し、それらの性質特に光学的性質が著しく変化することを意味する（硝子を熱処理した後にこの層を滞積させることは困難であり費用がかかる）。

【0006】

第1のアプローチは、熱処理の後のこれらの層によって硝子の光学的外見を修正すること、及びこれらの層が熱処理の後にのみ所望の性質特に光学的性質と熱的性質を備えるようにこれらの層を構成することからなる。しかし、実際には、平行して二つのタイプの多層を製造する必要があることを意味し、1つは強靭でなく湾曲可能である多層の積層であり、もう1つは強靭で湾曲可能であるガラスである。その後、ガラスの光学的性質をあまり著しく変化させることなく、且つガラスの外見を低下することなく（光学的欠点）、熱処理に耐えられる薄層の積層を分割すること（干渉）によってこれを回避することにする。この層は「湾曲可能」または「強靭化可能」であるとして言及される。

【0007】

建物用の太陽防護ガラスの例は、ヨーロッパ特許第0511901号及び第0678483号に示され、これらの特許は、太陽輻射を取り除くための機能層について言及し、この層は、ニッケルクロム合金で作られ任意に窒化され、ステンレス鋼またはタンタルで作られ、 SnO_2 、 TiO_2 または Ta_2O_5 のような金属酸化物の誘電体層の間に配置する。このようなガラスは満足する機械的耐久性と化学的耐久性を備えた良好な太陽防護ガラスとして役立つが、しかし、この機能層を取り囲む酸化物層が曲げ加工作業及び強靭加工作業の際に酸化することを防止できないので、本当の「湾曲可能」または「強靭化可能」ではなく、この酸化は、光透過度と、全体的なガラスの一般的外見との変化を伴う。

【0008】

低輻射率のガラスの状態で、この層を湾曲可能／強靭化可能にするため、多くの研究が最近なされ、この研究の目的は、太陽輻射に対するよりもむしろ高光透過を達成することである。銀機能層が窒化珪素を基にする誘電体層として使用することがすでに提案されていて、この材料は高温酸化に対して比較的不活性であり、ヨーロッパ特許第0718250号に記載されるように、さらに下側に存在

する銀の層を保護するのに適している。

【0009】

太陽輻射に作用し且つ湾曲可能／強靭化可能となるその他の多重積層が開示されていて、これらの積層は、銀とは別の機能層を使用する。すなわち、ヨーロッパ特許第0536607号は、金属誘導体または珪素誘導体から作られた防護層を備えたTiNまたはCrNタイプの金属炭化物で作られた機能層を使用し、ヨーロッパ特許第0747329号は、窒化珪素の層と組み合わされたNiCrタイプのニッケル合金から作られた機能層を記載する。

【0010】

しかしながら、太陽防護機能を備えるこれらの積層の性能は、改良可能性の余地を残し、それは、特に耐久性と、高温度の熱処理が施された時の耐劣化性とである。

【0011】

本発明においては、用語「機能」層は、積層のそれぞれの層を意味するものであり、他の層とは対照的に、その熱的特性のほとんどを付与し、一般的には誘電材から作られ、機能層を機械的または化学的に保護する機能、光学的機能、接着層機能などを備える。

【0012】

したがって、本発明の目的は、改良された太陽防護ガラスを製造するため、太陽輻射に作用する新しいタイプの薄層の積層を開発することである。特に意図する改良点は、耐久性、熱特性、光学特性との間の妥協点を得ることであり、すなわち、積層を支えている基材が硝子である場合に何れの損傷もなく熱処理に耐えられる能力である。

【0013】

本発明の別の目的は、一度不透明化をして、カーテンウォールとして、ガラス使用と共に使う多重積層を作ることである。

【0014】

先ず第1に、本発明の主題は太陽輻射に作用する薄層の積層を備えた特に硝子から作られた透明基材であり、この積層は実質的に金属的性質を備える少なくと

も1層の機能層を含み、且つニオブ、タンタル及びジルコニウムからなる群に属する少なくとも1種の金属を主に含み、前記機能層は少なくとも1層の上層で覆われ、前記上層は珪素の炭化物またはオキシナイトライドを基にし、或いはアルミニウムの窒化物またはオキシナイトライド或いはこれらの化合物の少なくとも2種の混合物（S i - A l を混合した窒化物またはオキシナイトライド）を基にする。

【0015】

代わりに、本発明にしたがう機能層は、部分的にまたは全体的に炭化された金属を基にし、前記金属はニオブ、タンタル及びジルコニウムからなる群に属する。

【0016】

このタイプの機能層とこれらのタイプの上層との組合せが、太陽防護ガラスのためにかなり有利であることが分かった。すなわち、N b、T a またはZ r タイプの機能層は、特に安定で且つ実質的に上層とは無関係で、種々の熱処理に耐えるために、同じタイプの適用にすでに使用された別の機能層よりさらに適切である。例えば、ニオブはタンタル及びニッケルのような金属より酸化傾向が小さく、且つ、クロムが隣接層および隣接する硝子へと熱的効果を基にして拡散する傾向を有する理由で、選ばれた金属はかなりの量のクロムを含んでいるN i - C r 合金よりさらに安定であり、その結果、多層積層が全体的に工学的に変化する。窒化物タイプ、特にほとんどが窒化ニオブの機能層は、化学的に非常に安定である。

【0017】

さらに、本発明の機能層は、以下に具体的に述べる所望範囲内で変化することが可能である。すなわち、基材の光透過値はそれらの厚みによって調整し、比較的高い透過度を備えてかなりの太陽防護効果が維持されるが、要するに、それらを十分に選択して、特に、光透過度（T_L）のレベルと太陽係数（S F）との間の良好な妥協点を達成することを可能にする（太陽係数は、入射太陽エネルギーに対するガラスを貫通して部屋に入る全エネルギーとの比率として定義される）。「良好な」妥協点は、太陽防護ガラスのT_Lの値とS Fの値が互いに同じように、

例えば、 T_L よりも多くて5～10%多いSF、特に T_L よりも多くて2～3%多いSFにするように規定することができる。この妥協点は、 T_L をエネルギー透過度の値 T_E と比較することによって表現することができ、「良好な」妥協点は、 T_E 値と T_L の値に近く、例えば、 T_L の値の約5%以内、特に約2～3%であるときに達成できる。窒化珪素または窒化アルミニウム（これらはSi₃N₄及びAlNと簡略表示する）を基にし、或いはシリコンオキシレートまたはアルミニウムオキシレート（これらはSiON及びAlNOと簡略表示され、それぞれのSi、O及びNの量は偏向することをしない）を基にする上層の選択は、いくつかの計算によって非常に有利になることが立証される。すなわち、この種の材料は、高温度で、特に酸化することなく本発明の機能層を防護することができ、これらの機能層の結合性が維持される間は、それによって、この積層を支持する基材が硝子で作られているとき、及びこの層の滞留後この種の熱処理を施すことが望まれる場合、本発明の積層には屈曲可能と強靭化可能とがもたらされる。すなわち、強靭化するタイプの熱処理によって生じる光学特性の変化は、僅かであり、光透過度及び反射による外側概観の双方が、人の目にほとんど感知できない程度僅かに変化する。

【0018】

さらに、この2に近い反射指数は、SnO₂またはZnOタイプの金属酸化物の反射指数と類似し、すなわち、光学的に、特に困難なことなく後者と類似する。また、積層の残部にふさわしい機械的且つ化学的な防護も備わる。

【0019】

結局、その後のエナメル(enamel)処理と互換性もあることが発見され、これがカーテンウォールに関して特に有利であり、一般的にカーテンウォールに対しては、二つの可能なガラスの不透明化方法があり、ひとつは硝子上にラッカーが堆積され且つこのラッカー乾燥され中温熱処理で硬化されるか、もう一つはエナメルが堆積されるからである。通常堆積されようエナメルは、硝子釉薬（硝子混合物）と、着色剤と使用する顔料（金属酸化物を基にする釉薬と顔料）と、展色剤と呼ぶ媒体と、を含む粉末からなり、この粉末が硝子に適用すること及び堆積と同時に付着することを可能にする。最終的にエナメル塗布した被膜を得るため

に、焼成する必要があり、且つこの焼成作業は、ほとんど硝子の強靭化と曲げ加工との操作とともに実施する。さらに詳細なエナメル組成に付いては、フランス特許第2736348号、国際出願第96/41773号、ヨーロッパ特許第718248号、ヨーロッパ特許第712813、及びヨーロッパ特許第636588を参照することができる。鉱物被覆であるこのエナメルは、硝子に対して耐久性と付着性があり、このため、有益な不透明被膜である。しかしながら、薄層が予めガラスに備わる場合は、二つの理由でこのエナメルを使用することが難しい。

【0020】

第1は、このエナメルの焼成は、高温熱処理を多層積層に施すこと必然的に意味し、この高温熱処理は積層がこの熱処理の際に光学的に劣化しにことが可能であり場合にのみ可能である。

【0021】

第2は、時間が経過して、このエナメルは化学物質を放出する傾向があり、この物質は下側にある層へと拡散してそれらを化学的に変化させる。

【0022】

しかしながら、珪素の窒化物またはオキシナイトライド、或いはアルミニウムの窒化物またはオキシナイトライドを使用することによって、薄層の積層を完全なものにするため、積層全体にわたって熱処理に耐えるようにすること、及びエナメル層に拡散しそうなこれらの化合物に対するバリアーとして作用することの双方に非常に効果的である。結果として、本発明にしたがう多層の積層は、エナメルが積層に堆積でき、且つ、外反射において、同じ層を備えた窓ガラスに関して、光学的外見を大きく変化させることなく焼成できるという意味ではエナメル化可能である。これはカーテンウォールに対する挑戦であり、主に色の調和を備えること、及び審美的に魅力的である全体的にガラス張りした壁を形成するために、窓ガラスが備える外側の外見同一性を可能にすることである。

【0023】

本発明にしたがう機能層と上層との組合せにおいては別の有利な点が存在し、すなわち、 Si_3N_4 、 SiON 、 AIN 及び AlN は、上記のように非常に

有益な性質を備えるが、これらは多くの金属層と付着問題を生じるという傾向がある。特にこのことは銀の場合である。この付着性を増加させるため及び積層の層剥離を防止するために手段を使用することが必要である。すなわち、特に、付着層は、例えば金属の薄層または亜鉛酸化物を基とする層に挟み込むことができ、これらの二つの材料の間で良好な適合性を示す。これらの付着層の存在が、本発明の状況においては不必要である。すなわち、本発明の機能層は、特にNb層は、Si₃N₄、SiON、AlN及びAl₁N₀の層に対して非常に満足な付着性を示し、スパッタリング堆積法、特に磁界強化スパッタリングを使用することによって付着性を示すことが判明した。

【0024】

任意に、本発明にしたがう多層の積層は、基材と機能層の間に、透明誘電材から作られた少なくとも1層の下層を含み、特に、上層に対しては、珪素の窒化物またはオキシナイトライド、及び／またはアルミニウムの窒化物またはオキシナイトライド、或いは酸化ケイ素SiO₂さえも選択される。

【0025】

この下層が、大きな柔軟性を備えて変化させるために、そのキャリア基材上の多層積層によって与えられる光学的外見を可能にする。さらに、熱処理の場合に、特に酸素及び通常のガラス基材のアルカリ金属に対して追加バリアーを形成し、この種が熱の移動と積層の劣化とをしやすくする。

【0026】

このましい実施態様は、上層と下層との使用からなり、これらは窒化物またはオキシナイトライドからなり、特に窒化珪素を基にする上層と下層とからなる。

【0027】

上層は下層より厚くし、例えば、少なくとも1.2特に1.5～1.8の率にする。すなわち、2、3または4倍の厚み（当厚みは幾何学的な厚みである）さえも備えるのは、強靭化タイプの熱処理に関して、厚い上層が優れた光学安定性を確実にすることが本発明においては証明されるからである。

【0028】

前の実施態様に限ったものでなくて、別の実施態様にしたがえば、対策は多層

の下層を使用することができ、特に高反射指数（例えば1.8と2.2との間）と低反射指数（例えば1.4と1.6との間）を交互に有する。これらは、 Si_3N_4 （指数約2）／ SiO_2 （指数約1.45）、または Si_3N_4 ／ SiO_2 ／ Si_3N_4 の連続である。これらの連続は、反射による基材の外側外観を与える、特にRLの値及び／または色調の減少目的のため調整する。

【0029】

本発明の多層積層は、任意に機能層の上側及び／または下側に、ニオブ、チタン、ジルコニウム及びクロムの少なくとも1種の窒化物の追加層を含むことができる。実際に、そのために、機能層と上層との間、及び／または機能層と基材との間（1層だけの場合は、機能層と下層との間）に挿入することができる。機能層が窒化物自体であるときは、異なる金属を基にする2種の窒化物層の重なりが存在する。

【0030】

この追加窒化物層が備わる機能層の厚みを減少することによって、この追加窒化物層は、外反射に関して積層の色彩をさらに微細に調整できることが立証され、すなわち、この機能層の厚みの一部を追加層で「置換」することが可能である。

【0031】

有利なことに、珪素の窒化物またはオキシナイトライドを基にする積層の単一層または複数層は、また珪素の代わりに少量の金属例えばアルミニウムを、具体的には、この層を形成する化合物の重量で10%まで含有する。これは、スパッタリングにおいて金属で「ドーピング」されていない珪素ターゲットは十分に熱伝導されず、磁界強化活性化スパッタリングにおいては、この層の堆積速度を早めるために有益である。さらに、この金属は、窒化物またはオキシナイトライドに優れた耐久性を与える。

【0032】

上記の層の厚みに関しては、通常は機能層に対しては5～50nm具体的には8～40nmの範囲の厚みを選択する。この厚みの選択が基材の光透過度を与え、太陽防護を備えたガラスを取り付けた建物に使用される範囲内で変化させ、具

体的には5～50%、または8～45%である。当然光透過度レベルは他の要素を用いて変えることもでき、特に透明または色ガラスにする場合は、具体的には基材の厚みと組成である。

【0033】

上層の厚みは、好ましくは5～70nm特に10～35nmの範囲である。例えば15、20または30nmである。

【0034】

光学的な下層の厚みは、好ましくは5～120nm特に7～90nmの範囲である。

【0035】

Si₃N₄タイプの單一下層が存在する場合、その厚みは、例えば5～30nm特に約10～15または20nmである。それがいくつかの連続層である場合、これらの層のそれぞれが例えば5～50nm特に15～45nmの厚みを有する。

【0036】

実際に、下層及び／または上層が誘電体層の重なりの一部を形成することができる。すなわち、1層または多層が異なる反射指数の他の層と組合される。すなわち、多層積層は、基材と機能層との間（または機能層の上に）に、高指数／低指数／高指数の互い違いに3層、高指数（少なくとも1.8～2）の層またはSi₃N₄またはAlNタイプの本発明の下層となれるそれらの1つ、及び酸化珪素SiO₂で作ることができる低指数（例えば1、7以下）の層を含む。

【0037】

追加窒化金属層の厚みは、好ましくは2～20nm特に5～10nmである。したがって、好ましく薄く且つ金属層によって与えられる太陽防護効果に対しては非常に僅か寄与する。

【0038】

本発明の好ましい実施態様は、ニオブまたは窒化ニオブを基にする機能層と、窒化珪素を基にする上層と、また窒化珪素を基にする任意下層を含む積層である。

【0039】

また、本発明の主題は、上記の多層積層を備えた基材であり、一般的に曲げ加工可能であり、及び／または強靭化可能であり、及び／またはエナメル塗布可能である。曲げ加工可能及び／または強靭化可能である積層は、本発明の意味では、基材に堆積され、限定された光学的变化をし、且つ3以下特に2以下の ΔE によって特に比色(L*、a*、b*)システムで具体的に量を表わせる積層である。

【0040】

ΔE は次のように定義される

$$\Delta E = (\Delta L^*{}^2 + \Delta a^*{}^2 + \Delta b^*{}^2)^{1/2}$$

$\Delta L^*{}^2$ 、 $\Delta a^*{}^2$ 及び $\Delta b^*{}^2$ は、熱処理前後のL*、a*及びb*の測定値の差である。

【0041】

公知の方法で、積層に外見に光学的欠陥もなく積層に堆積することができ、且つ規定された光学的变化を上記のように量を表わすことができるときに、積層は「エナメル可能」として考慮される。積層が焼成された場合、またはガラスが取付されて時が経過したときの何れの場合も、積層のそれぞれの層とエナメルとの接触に望ましくない劣化もなく、満足な耐久性を備えることを意味する。

【0042】

当然、この種の積層は、透明または青に色付けされた通常のガラスで作られた基材に用いる場合に、好都合である。しかしながら、その曲げ加工可能／強靭化可能を利用しようとするのではなく、簡単にその満足な耐久性を可能にし、ガラスで作られていない基材でなくガラス基材を使用し、ガラスを置換するポリカーボネートまたはポリメチルメタアクリレート(PMMA)のような特に強くて透明なポリマー材料で作られ、または所定のポリウレタンまたはポリエチレンーテレフタレート(PE T)等の他の柔軟性ポリマー材料であり、それらの柔軟性材料は、その後それを機能的にするため、それらを種々の手段またはラミネート操作により粘性を持たせることによって、剛性のある基材に固定することができる。

【0043】

また、本発明の主題は、一体式ガラス（すなわちガラスが単一基材からなる）、または2層ガラスタイルの断熱多層ガラスである。好ましくは、一体式ガラス或いは二重層のいずれかであり、多層積層が第2面に配置され（通常は、ガラス組み立て物の硝子／基材面は、それらが取付けた区画／部屋の外側から内側に向かって番号がふられる）、そして太陽輻射防護効果を与える。

【0044】

さらに特別に、本発明にしたがう有利なガラスは、約5～55%特に8～45%のTL及び50%以下特にTLの値に近い太陽係数SFを有する。また、外反射は青または緑色を有し、特に比色（L*、a*、b*）システムにおいて、マイナスa*、b*値を有する（何れの可能な熱処理の前後）。すなわち、建物に望ましく、反射においては魅力的であり強くない色彩が達成される。

【0045】

また、本発明の主題は、多層の積層を有する基材であり、且つ、カーテンウォールを作る目的のために、ラッカーまたはエナメルタイプの被膜によって部分的に不透明にし、カーテンウォールでは不透明被膜が多層積層と直接接触する。このために、多層積層は、窓ガラス及びカーテンウォールのために完全に同一にすることができる。

【0046】

本発明のさらに特別に意図する適用は建物のガラスであるとはいえ、他の適用は側部の窓及びサンルーフ及び後部窓のような特に自動車の窓（風防から離れた、非常に光透過を必要とするところ）を想定できる。

【0047】

本発明は限定されない実施例を用いてさらに詳細に以下に説明する。

【0048】

全ての基材は、Sain-Gobain Vitrageから販売されたPLANILUXタイプの6mm厚みの透明硝子から作られる。

【0049】

全ての層は公知の方法の磁界強化スパッタリングで堆積し、金属層は金属ター

ゲットを不活性雰囲気（100%A_r）中で使用する。金属窒化物または窒化珪素の層が安定な金属または珪素ターゲット（8%アルミニウムでバルクドープした）を窒素を含む反応雰囲気（TiNに対して100%N₂及びSi₃N₄に対しては40%A_r／60%N₂）中で使用する。したがって、Si₃N₄層は僅かにアルミニウムを含む。

実施例1

この実施例は、次の連続にしたがうNb機能層及びSi₃N₄上層を使用する。すなわち、

硝子／Nb（30nm）／Si₃N₄（31nm）

この層を堆積した後、基材は、次の熱処理が施される。すなわち、620℃に10分間加熱する。

実施例2

この実施例は、実施例1と同じ機能層と同じ上層を使用し、次の連続にしたがう追加Si₃N₄下層を有する。すなわち、

硝子／Si₃N₄（10nm）／Nb（30nm）／Si₃N₄（31nm）

その後、被覆した基材は実施例1のような同じ熱処理が施された。

実施例3

この実施例は、実施例2のような同じ連続層を使用したが、その厚みが僅かに変化した。

【0050】

硝子／Si₃N₄（10nm）／Nb（33nm）／Si₃N₄（27nm）

この層が堆積された後、この基材は、多層積層で被覆したその面上にエナメル操作を施した。このエナメル組成は標準であり、例えば前述の特許、フランス特許2736348号に記載するタイプであり、エナメル塗りは公知の方法で行い、約620℃の熱処理でエナメルを硬化する。

実施例4

この実施例は、実施例2及び3の連続層を繰り返したが、高光透過度を備える

ガラスにするため、機能層をわずかに薄くした。

【0051】

硝子／Si₃N₄ (10 nm)／Nb (12 nm)／Si₃N₄ (17 nm)

その後被覆した基材は実施例1と同じ熱処理を施した。

実施例5

この実施例は、実施例4の連続層を繰り返したが、Nb機能層の厚みの一部を後者の下層と上層との間の追加TiN層で「置換」した。

【0052】

層の連続は次のとおりであった。

【0053】

硝子／Si₃N₄ (10 nm)／Nb (8 nm)／TiN (5 nm)／Si₃N₄ (17 nm)

その後被覆した基材は実施例1と同じ熱処理を施した。

実施例6

この実施例は、本発明の別の実施態様を示し、この実施態様の機能層は、金属窒化物で作られ、この場合は窒化ニオブであった。

【0054】

層の連続は次のとおりであった。

【0055】

硝子／Si₃N₄ (10 nm)／Nb (10 nm)／Si₃N₄ (15 nm)

その後被覆した基材は実施例1と同じ熱処理を施した。

【0056】

Si₃N₄層は先のようにして得られ、Nb層は重量で30%窒素を含む反応性雰囲気中でニオブターゲットを使用して得られた。

【0057】

比較例1

この実施例は、実施例1の比較となる。すなわち、Nb機能層の代わりに、重

量で40/60のNiCr合金で作られた機能層が使用された。

【0058】

硝子/NiCr(30nm)/Si₃N₄(27nm)

その後、被覆した基材は実施例1のような同じ熱処理が施された。

【0059】

比較例2

この実施例は、実施例2の比較となる。すなわち、Nb機能層の代わりに、重量で40/60のNiCr合金で作られた機能層が使用された。

【0060】

連続層は次のとおりであった。

【0061】

硝子/Si₃N₄(10nm)/NiCr(30nm)/Si₃N₄(27nm)

その後、被覆した基材は実施例1のような同じ熱処理が施された。

【0062】

実施例1

実施例1、2及び比較例1及び2に対する以下の表1は、次の特性が組み合わされる。

【0063】

・透過度

光学的透過度T₁：光源D_{6.5}のもとでの%で表す光透過度

λ_d(τ)：透過に関しnmで示した色彩優勢波長

P_e(τ)：透過に関しnmで示した刺激純度

・外反射（すなわち、第2面に多層積層を備え、部屋に一体ガラスとして被膜ガラスを取り付けた場合、外側で測定する）

%で示す外反射(R_{L E X T})

a*(R_{L E X T})、b*(R_{L E X T})、(L*、a*、b*)比色シ

ステムにしたがう外反射の比色座標

・内反射

%で示すR_{LINT}の値、及び比色データa*(R_{INT})、b*(R_{INT})

R_{INT})

・エネルギー透過度

これらの全ての性質は2回求められ、すなわち、一度は熱処理前であり、もう一度は熱処理の後である。また、透過度ΔE(T)、外反射ΔE(R_{EXT})及び内反射ΔE(R_{INT})が測定され、透過に対してΔE = (ΔL*² + Δa*² + Δb*²)^{1/2}であり、それぞれは以下のとおりである

$$\Delta a^* = a^* \text{ (処理前)} - a^* \text{ (処理後)}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ (処理前)} - b^* \text{ (処理後)}$$

$$\Delta L^* = L^* \text{ (処理前)} - L^* \text{ (処理後)}$$

【0064】

【表1】

表1 (その1)

実施例	熱 処理	透過度				外反射			
		T _L	λ d _m	P _{e(m)}	ΔE _m	R _{EXT}	a*(R _{EXT})	b*(R _{EXT})	ΔE _(R_{EXT})
比較例1	前	11.5	479	7.7	-	43.0	-1.8	-1.0	-
	後	18.8	481	9.7	10.1	34.8	-1.9	1.7	6.5
比較例2	前	12.4	479	9	-	42	-2	0.3	-
	後	10.6	477	13.1	2.3	43.2	-1.8	1.5	1.5
実施例1	前	10.2	572	2.3	-	45.5	-2.7	-1.8	-
	後	9	544	1	2.2	46.6	-2.1	-0.5	1.6
実施例2	前	12.5	500	0.3	-	41.8	-2.5	-1.4	-
	後	11.4	566	0.8	1.7	42.2	-2.7	-1.4	0.3

【0065】

【表2】

表1 (その2)

実施例	熱 処理	内反射				
		R_{LINT}	$a^*_{(RINT)}$	$b^*_{(RINT)}$	$\Delta E_{(RINT)}$	T_E
比較例1	前	32.7	0.7	21.6	-	10.2
	後	25.9	2.1	13.7	10.1	15.5
比較例2	前	30.5	1.1	24.5	-	10.7
	後	38.2	0.2	19.9	7.7	9.1
実施例1	前	31.3	0.1	18.7	-	9.0
	後	35.7	0.6	16.0	2.7	8.2
実施例2	前	30	0.1	17.6	-	11.3
	後	32.1	0.2	18.1	1.8	10.3

【0066】

この表は、本発明にしたがう実施例1及び2が良好な T_L/T_E 妥協点を有することを示し、同じような値の T_L と T_E とを有し、それが良好な太陽防護を与える。それらは、審美的外見、最も具体的には外反射の観点からからも良好であり、 a^* と b^* との値はマイナスであり、絶対値ではあまり高くなく多くて2.7であり、すなわちあまり強い色彩でなく、魅力に関しては青～緑の範囲であり、また強い外反射を備えるガラスである。

【0067】

注目すべきことは、これらの全ての利点が熱処理後に残留し、 T_L と T_E との値は1%以内で残留し、比色データは非常にわずかしか変化しなくて、外反射に

においては一つの色彩から別の色彩へ転換しない。光学的欠陥は存在しなくて、可能な比色変化を量的に表す ΔE は、透過、外反射及び内反射においては多くても2.7残留し、内反射においては1.6の ΔE である。確かにこれは、著しい劣化もなく曲げ加工と強靭化とのタイプの処理を施すことが可能な積層である。強靭化、焼純または湾曲するかまたはそうでないガラスでも、本発明においては同一の性質を残留させた太陽防護積層が提供できる。実施例1のコメントは実施例2にも適用し、小さな光学的変化を備え、具体的には外反射において僅か0.3の ΔE である。

【0068】

$S_{i3}N_4$ 下層の厚み以下の少なくとも5~15または20nmの厚みの $S_{i3}N_4$ 上層を備えることが有利であることが分かり、これが強靭化可能性の達成となり、一方反射においては満足な外見が残留する。

【0069】

比較例1及び2の結果は著しく劣り、これらの積層は本発明の意味する範囲内で、明らかに曲げることも強靭化することもできない。すなわち、比較例1においては、 T_L が11.5%からほとんど20%になる。比較例1の内反射及び外反射における ΔE の値は、本発明にしたがいえられたそれより少なくとも3倍大きくなり、そして符号 b^* は内反射において変化し、色彩変化が存在する。これは、機能層のクロムの存在を可能な限り除去または制限することが好ましいことが確認され（例えば、重量で少なくとも20%、特に多くても10%または多くても5%）、高温度での拡散傾向のため、クロムがこの変化の働きをすると推測される。

【0070】

表2は、表1において既に説明した実施例3に関する因子を示し、この表2においてエナメルが層に堆積され、エナメル前後の R_{LEFT} 、 $a^*(REXT)$ 及び $b^*(REXT)$ の値が測定された（ガラスの同一装着、表1におけるようなカーテンウォール、主に第2面に層とエナメル有する一体ガラス）。

【0071】

【表3】

表2 (その1)

実施例3 イカル処理 透過度 外反射

	T_L	$\lambda d_{(T)}$	$P_{e(T)}$	R_{LEXT}	$a^*_{(REXT)}$	$b^*_{(REXT)}$	ΔE
前	7.7	565	2.4	43.6	-3.2	1.1	-
後	-	-	-	43.7	-2.5	2.8	1.0

【0072】

【表4】

表2 (その2)

実施例3 イカル処理 内反射

	R_{LINT}	$a^*_{(RINT)}$	$b^*_{(RINT)}$
前	35.5	0.5	18.4
後	-	-	-

【0073】

エナメル後1程度の ΔE を有する同一の色彩がほぼ残留することは事実である。ガラスに直接堆積した同じエナメルでもって、標準カーテンウォールの場合よりもかなり大きなカーテンウォールでも焼鈍をしない。

【0074】

以下の表3は、実施例4～6の上記に説明したパラメータの組合せである（第2面に層を備える同一の一体ガラス形状）。

【0075】

【表5】

表3（その1）

T _L (%)	λ d	Pe (%)	Δ E _{IT}	外反射				
				R _{LEXT}	a*	b*	Δ E _{IR}	
nm								
実施例4	32.3	541	0.6	2.7	14.4	-1.7	-4.8	3.3
実施例5	30.6	535	1.4	2.3	16.6	-1.7	-7.2	2.5
実施例6	31.2	483	4.2	1.2	17.9	-0.4	-3.5	1.4

【0076】

【表6】

表3（その2）

R _{LINT}	内反射			
	a*	b*	T _E	
%				
実施例4	25.5	-0.3	1.2	31.0
実施例5	27.7	-1.7	1.6	27.6
実施例6	27.8	0.7	3.1	30.0

【0077】

付加 $T_i N$ 層を挿入する利点を示す。比較的高い光透過値を有する多層積層を備えるガラスにおいて、この場合約 30 % の値で、特に 2 未満の値の低い ΔE 値を達成することは困難であるので、光透過度は先の例に対しては約 8 % であった。しかし、 $T_i N$ 層の添付によって（実施例 6）、 ΔE 値を 2 のしきい値する事が可能である。したがって、 $T_i N$ は、20 % より特に大きい T_L を有する多層積層を備えたガラスの外反射において、それ自体の比色調整の役割と、外見を安定させる役割との双方を有する。

【0078】

以下の実施例 7 から 9 は、外反射に対するガラスの色彩調整を目的として作られた。

実施例 7

この実施例では、窒化ニオブ機能層と 2 層の下層が用いられ、主に $S_{i3} N_4$ 層（約 2 の反射指数）続いて S_{iO2} 層（約 1.45 の反射指数）である。

【0079】

硝子 / $S_{i3} N_4$ / S_{iO2} / NbN / $S_{i3} N_4$
(20 nm) (40 nm) (20 nm)

NbN 層の厚みは 32 % の光透過度が得られるように調整される。

実施例 8

この実施例は実施例 7 に類似するが、 NbN 層が Nb 金属層で置換された（再び光透過度が 32 % であるような厚みでもって）。

【0080】

したがって連続は次のようになる。

【0081】

硝子 / $S_{i3} N_4$ / S_{iO2} / Nb / $S_{i3} N_4$
(20 nm) (40 nm) (20 nm)

実施例 9

この実施例は実施例 8 に類似するが、3 層の下層が用いられ、主に高指数層、低指数層及び再び高指数層である。

【0082】

したがって連続は次のようになる。

【0083】

硝子／Si₃N₄／SiO₂／Si₃N₄／Nb／Si₃N₄
(30nm) (30nm) (20nm) (30nm) (27nm)

Nbの厚みは、約8%のT_Lを有するように調整した。

【0084】

以下の表4は実施例7と8に対して示され、これらは既に表1に与えられたように透過度と外反射とにおいて同じ光度測定特性を示す。

【0085】

【表7】

表4

実施 例	熟処 理	透過度				外反射			
		T _L (%)	λ d	P _e (%)	ΔE _(I)	R _{LEXT}	a* _{REXT}	b* _{REXT}	ΔE _(R)
nm									
実施 前	32.3	489	2.3	—	15.3	1.7	-10.3	—	—
例7 後	31.8	484	4.3	1.7	15.7	1.7	-9.1	2.0	
実施 前	32.2	572	3.7	—	13.3	1.0	-15.0	—	—
例8 後	30.7	563	2.1	2.4	15.4	0.9	-11.8	4.3	

【0086】

以下の実施例10はタンタル機能層を用いた。

実施例10

この実施例は次の連続層を用いた。

【0087】

硝子／Si₃N₄／Ta／Si₃N₄
(10nm) (7nm) (20nm)

以下の表5は、この実施例を示し、表4のそれと同様の情報である。

【0088】

【表8】

表5

実施 例	熟 処 理	透過度				外反射			
		T _L (%)	λ d	P _E (%)	Δ E _(T)	R _{EXT}	a* _{EXT}	b* _{EXT}	Δ E _(R)
nm									
実施 前		32.6	480	3.4	-	19	-0.7	-3.9	-
例10 後		32.9	482	3.0	1.2	18.5	-1.2	-3.7	0.9

【0089】

したがって、タンタルを含むこの積層は、強靭化した後の光学的变化が限定され、これらは特にNbN層で得られたそれらと類似する。同じような利点が窒化タンタルを用いて達成される。

【0090】

また、外反射における青色を得ることが可能にするモリブデンを機能層として使用することを考察する。

【0091】

要するに、本発明にしたがう太陽防護ガラスは、建物に取り付けるのに非常に有利であるが、自動車及び車両のエナメル被膜をも備えられる側部窓、後部窓及びサンルーフへの適用を除外するものでない。取り付けた多層積層でもって、特に望ましいT_LとT_Eとの値でもって、すなわち、積層を変えることなく、熟処

理を施した、または曲げ加工、強靭化及び焼鉈を必要とする窓ガラスを製造することが可能であり、これにより窓ガラスに備える完全に比色調和したカーテンウォールを製造でき、この窓ガラスはラッカーまたはエナメルが塗布される。すなわち、大型基材の干渉層の製造を標準化することが可能となり、これは工業的見地から非常に有利なことである。

【0092】

本発明では、外反射において2以下または1、8での ΔE を有する強靭化した太陽制御ガラスの発達が得られ、これは注目すべきことである。

【0093】

また、エナメルを塗布した、さらにラッカーを塗布した多層被膜カーテンウォールを作ることが可能であり、これは工業的観点から非常に有利である（強靭化の際にエナメル塗布を行い、したがってラッカー塗布は付加的製造工程を必要とする）。

【国际調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/FR 00/02598
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C17/36 C03C17/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 546 302 A (ASAHI GLASS CO LTD) 16 June 1993 (1993-06-16) page 2, 11ne 28 -page 3, 11ne 47 —	1-3, 9-11, 14-20
X	WO 98 39252 A (CARDINAL IG CO) 11 September 1998 (1998-09-11) page 2, line 6 - line 35 —	1,9,10, 12-20
X	EP 0 501 632 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 2 September 1992 (1992-09-02) claims; examples 3,4 —	2,9,10, 14-20 —/—
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the International filing date "U" document which may throw doubts on novelty, claimed invention or priority date, and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "C" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel when the document is taken alone "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report	
15 December 2000	27/12/2000	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentkant 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-0406, Tx. 31 051 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Bonnel, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.	Application No.
PCT/FR 00/02598	

C/Continuation: DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 489 (C-1106), 6 September 1993 (1993-09-06) & JP 05 124839 A (CENTRAL GLASS CO LTD), 21 May 1993 (1993-05-21) abstract	1,2,9, 10,14-20
X	FR 2 744 117 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 1 August 1997 (1997-08-01) claims	2,9,10, 14-20
X	FR 2 766 817 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 5 February 1999 (1999-02-05) page 3, line 6 -page 4, line 30; example 30	2,9,10, 14-20
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 302037 A (CENTRAL GLASS CO LTD), 2 November 1999 (1999-11-02) abstract	2,9,10, 14-20
1		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern.	Int'l Application No.
PCT/FR	00/02598

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0546302	A	16-06-1993	CA 2081735 A DE 69220901 D DE 69220901 T JP 2518129 B JP 5213632 A KR 215520 B SG 45418 A US 5543229 A	01-05-1993 21-08-1997 11-12-1997 24-07-1996 24-08-1993 16-08-1999 16-01-1998 06-08-1996
WO 9839262	A	11-09-1998	US 6086210 A EP 0964833 A JP 2000512399 T	11-07-2000 22-12-1999 19-09-2000
EP 0501632	A	02-09-1992	JP 4270142 A CA 2060924 A DE 69203754 D DE 69203754 T KR 188825 B US 5342675 A	25-09-1992 22-08-1992 07-09-1995 22-02-1996 01-06-1999 30-08-1994
JP 05124839	A	21-05-1993	NONE	
FR 2744117	A	01-08-1997	NONE	
FR 2766817	A	05-02-1999	BR 9806066 A EP 0935589 A WO 9906335 A	31-08-1999 18-08-1999 11-02-1999
JP 11302037	A	02-11-1999	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,
D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I
T, L U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J
, C F, C G, C I, C M, G A, G N, G W, M L,
M R, N E, S N, T D, T G), A P (G H, G M, K
E, L S, M W, M Z, S D, S L, S Z, T Z, U G
, Z W), E A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D,
R U, T J, T M), A E, A G, A L, A M, A T,
A U, A Z, B A, B B, B G, B R, B Y, B Z, C
A, C H, C N, C R, C U, C Z, D E, D K, D M
, D Z, E E, E S, F I, G B, G D, G E, G H,
G M, H R, H U, I D, I L, I N, I S, J P, K
E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K, L R, L S
, L T, L U, L V, M A, M D, M G, M K, M N,
M W, M X, M Z, N O, N Z, P L, P T, R O, R
U, S D, S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M
, T R, T T, T Z, U A, U G, U S, U Z, V N,
Y U, Z A, Z W